

(51)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 2435713 A

(11)

Offenlegungsschrift 24 35 713

(21)

Aktenzeichen: P 24 35 713.9

(22)

Anmeldetag: 25. 7. 74

(43)

Offenlegungstag: 5. 2. 76

(30)

Unionspriorität:

(22) (23) (31)

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Spaltung von Rohölemulsionen

(71)

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72)

Erfinder: Mohr, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6840 Lampertheim;
Fikentscher, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;
Liebold, Gert, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim;
Oppenlaender, Knut, Dipl.-Chem. Dr., Buettner, Egon;
Slotaman, Wilhelmus, 6700 Ludwigshafen

DT 2435713 A1

BEST AVAILABLE COPY

© 1.76 509 886/672

6/70

BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: O.Z.30 681 Ze/UB

6700 Ludwigshafen, 23.7.1974

Verfahren zur Spaltung von Rohölemulsionen

Es ist bekannt, daß man aus Blockcopolymerisaten des Äthylen- und/oder 1,2-Propylenoxid Erdölemulsionen des Typs Öl-in-Wasser spalten kann, wie beispielsweise aus der US-Patentschrift 2 964 478 ersichtlich ist. Solche Emulsionen bestehen aus Wasser, in denen Öl in Form feiner Tröpfchen emulgiert ist. Die Verbindungen gemäß letzter Literaturstelle eignen sich aber nicht für Emulsionen entgegengesetzten Aufbaus, nämlich von Wasser-in-Öl-Emulsionen, bei denen das Wasser in Form feiner Tröpfchen in der Ölphase emulgiert ist. Die Spaltung solcher Typen, d.h. die Entwässerung frisch geförderter Rohöle, stellt aber eine in der Mineralölindustrie sehr wichtige Aufgabe dar, und zahlreiche Lösungsversuche werden in einer großen Anzahl von Patentschriften und Aufsätzen vorgeschlagen.

Es ist auch bekannt, daß man derartige Blockcopolymerisate, sofern sie definierte Zusammensetzungen aufweisen, als Spalter für Wasser-in-Öl-Emulsionen einsetzen kann. Aus der DT-OS 1 545 250 ist beispielsweise ein Entwässerungsverfahren bekannt, wonach man verschiedene Alkylenoxidpolymerisate und davon abgeleitete Verbindungen mit hydrophilen Endgruppen den Wasser-in-Öl-Emulsionen zusetzt, die aber - wie sich später herausstellte - noch nicht schnell genug und häufig nur bei erhöhten Temperaturen ihre volle Wirksamkeit entfalten. Wie man heute weiß, hinterlassen sie nach ihrer Anwendung einen noch zu großen Gehalt an Restwasser, Restsalz oder Restemulsion und vor allem sind sie nur bei wenigen speziellen Ölsorten genügend wirksam.

Die Wasser-in-Öl-Emulsionen werden üblicherweise unter vergleichsweise hohem Energieaufwand je nach Viskosität auf Temperaturen von 40 und oft über 80°C erhitzt, um dann mit einer chemischen oder kombinierten elektrisch-chemischen Arbeits-

171/74

509886/0672

- 2 -

weise auf die gewünschten niedrigen Wassergehalte, Salzgehalte und eventuell Restemulsionsgehalte gebracht zu werden.

In jedem Falle ist es wünschenswert, daß die Wasser-in-Öl-Emulsionen auch bei Temperaturen, bei denen sie gefördert werden, d.h. zwischen 10 und 40°C, unter Zusatz von geeigneten Spaltern ohne Aufheizen gespalten werden können.

Einen Universalspalter für die gesamte auf der Erde vorkommende Palette von Rohölsorten zu finden, ist aufgrund des verschiedenen Aufbaus der Rohöle eine an Utopie grenzende Forderung.

Immerhin ist es aber wünschenswert, für größere Mengen an verwandten Ölsorten einheitliche Spalter zu entwickeln, um die starke Streuung der Produkte auf diesem Gebiet etwas einschränken zu können.

Die bisher verwendeten Spalter, die meistens auf der Grundlage oxalkylierter Verbindungen und deren einfachen Derivaten beruhten, wobei es sich meistens um oligomere oxalkylierte Produkte handelte, wirkten hauptsächlich bei Rohölen, die nicht allzu hohe Anteile an höhermolekularen Kohlenwasserstoffen aufwiesen. Derartige letztgenannte Stoffe enthaltende Öle sind in ihren Eigenschaften bezüglich Stockpunkt und Viskosität von den niedermolekularen Anteile enthaltenden Ölen stark verschieden und auch wesentlich schwieriger zu desmulgieren.

Bisher mußte man bei höheren Temperaturen arbeiten, mußte auf jeden Fall bei Anwendung der bisherigen Spalter auch die elektrische Energie zu Hilfe nehmen und man mußte vor allem, was eine erhebliche Vertenerung bedeutete, mit der Höchstmenge an möglichem Desmulgator vorgehen, um eine einigermaßen befriedigende Entwässerung zu erreichen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Menge an Desmulgator in einer Emulsion gewissen Grenzen unterworfen ist. Wenn diese Grenzen überschritten werden, d.h. wenn zu viel an Desmulgator

2435115

O.Z. 30 681

- 3 -

zugesetzt wird, können diese unter Umständen wieder als Emulgatoren wirksam werden, d.h. der Effekt kehrt sich um. Dieser Effekt ist vor allem auch bei Rohölen zu beobachten, die einen höheren Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen enthalten. Die Lösung dieser Aufgabe wurde vor allem in der deutschen Offenlegungsschrift 2 227 546 derart vorgeschlagen, daß man den Rohölen als desmulgierend wirkende Stoffe mindestens ein an den Stickstoffatomen vollständig jeweils 30- bis 300-fach oxalkyliertes Polyalkylenpolyamin mit mindestens zwei wiederkehrenden Alkylenimineinheiten im Molekül zusetzte. Mit diesen Mitteln ist es gelungen, auch die Spaltung höhersiedender Anteile enthaltender Rohöle zu erreichen. Ein Nachteil, der diesen Mitteln noch anhaftet, besteht darin, daß das vom Öl abgetrennte Wasser noch einen deutlich meßbaren Anteil an emulgierten Öltröpfchen enthält.

Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, besteht darin, Erdölemulsionsspalter auf der Basis der oben genannten Produkte zu entwickeln, die es gestatten, nach der Entwässerung ein ölfreies Wasser zu erreichen, was schon im Hinblick auf die strengen Abwassergesetzgebungen von großer Wichtigkeit ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Schnellentwässerung von Rohölen mittels oxalkylierten Polyalkylenpolyaminen, die durch 10- bis 300-fache Oxalkylierung von Polyalkylenpolyaminen mit mindestens zwei wiederkehrenden Alkylenimineinheiten im Molekül hergestellt worden sind, ist dadurch gekennzeichnet, daß man vollständig quaternierte oxalkylierte Polyalkylenpolyamine verwendet.

Erfindungsgemäß ist somit das Ziel dadurch erreichbar, daß man die vorliegenden, im folgenden kurz Polyalkylenpolyamine genannten Verbindungen, mittels einfacher bekannter Quaternierungsmittel in die Quaternärsalze überführt und diese Quaternärsalze anschließend als Desmulgatoren einsetzt. Die Ergebnisse, die mit diesen Verbindungen erhalten werden, äußern

- 4 -

509886/0672

sich in einer gegenüber den Mitteln des Standes der Technik zumindest gleich guten Spalterwirkung und vor allem durch ein aus der Spaltung herrührendes Spaltwasser, das keine nachweisbaren Mengen an einemulgiertem Öl mehr enthält.

Die Methoden zur Herstellung für die nicht quaternierten Polyalkylenpolyamine sind bekannt. Man kann sie in einer einzigen oder in mehreren Stufen erhalten. Wenn man mehr-, vorzugsweise zweistufig arbeitet, gelangt man im allgemeinen zu Verbindungen mit günstigerer Molekulargewichtsverteilung. Bei einstufiger Fahrweise ist die Molgewichtsstreuung größer, was aber auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Verbindungen keinen wesentlichen Einfluß ausübt:

Bei zweistufiger Fahrweise geht man beispielsweise so vor, daß man in der ersten Stufe auf das Polyalkylenpolyamin in Gegenwart von 1 bis 50 Gew. % Wasser in einem mit Rührer versehenen Druckgefäß bei ca. 80 bis 100°C so viel Alkylenoxid einwirken läßt, daß unter Absättigung sämtlicher Wasserstoffatome bindender Valenzen der Stickstoffatome der entsprechende Aminoalkohol entsteht.

~~In zweiter Stufe werden nach Entfernung des Reaktionswassers, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, ca. 0,5 bis 2 Gew. % - bezogen auf wasserfreien Aminoalkohol der ersten Stufe - eines alkalischen Katalysators, wie Natriummethylat, Kalium-, Natriumhydroxid, basische Ionenaustauscher u.a. zugefügt, woraus sich die weitere Oxalkylierung mit den erforderlichen Mengen Alkylenoxid bei ca. 125 bis 135°C anschließt.~~

In einstufiger Fahrweise läßt sich die Umsetzung beispielsweise in der Weise durchführen, indem man in Gegenwart von wasserhaltigen oder -freien alkalischem Katalysator obiger Definition die gesamte Menge des Alkylenoxids aufpreßt und bei Temperaturen zwischen 125 und 135°C durchreagieren läßt. Hier kann ein höherer Anteil an Nebenprodukten, wie reinen Polyalkylen-glykoläthern, auftreten, was aber auf die Eigenschaften der

509886/0672

- 5 -

2435713
O.Z. 30 681

- 5 -

Produkte keinen wesentlichen Einfluß hat.

Ausgangsprodukte für die Herstellung der Produkte sind Polyalkylenpolyamine, die aus Äthylenimin und/oder Propylenimin in an sich bekannter Weise erhältlich sind. Vorzugsweise geht man vom Äthylenimin aus. Die Polyalkylenpolyamine haben zumindest zwei wiederkehrende Alkylenimineinheiten im Molekül. Im erfindungsgemäßen Sinne sind Polyäthylenimine mit 10 bis 3 000 wiederkehrenden Äthylenimineinheiten besonders wertvoll.

Für die Oalkylierung kommen sämtliche gängigen Alkylenoxide, wie Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- und 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid, Styroloxid oder Cyclohexenoxid in Betracht, von denen speziell Propylen- und Äthylenoxid besonders wertvoll sind.

Die verschiedenen Alkylenoxide können einzeln oder zusammen, und zwar nach dem Schema einer Blockcopolymerisation oder einer Mischpolymerisation (mit "Mischoxid") mit den Polyalkylenpolyaminen zur Reaktion gebracht werden. Arbeitet man zweistufig, so kann in erster Stufe das Alkylenoxid ebenfalls allein oder ~~als Gemisch zur Anwendung gelangen,~~ woraus im letzteren Fall eine Mischung von Aminoalkanolen hinsichtlich der Alkanolgruppierungen resultiert. In zweiter Stufe und im Fall des Einstufenverfahrens wird dann nach obiger Beschreibung verfahren.

Man verwendet im bevorzugten Maße Propylenoxid allein oder Propylenoxid und Äthylenoxid, die nach dem Schema einer Blockcopolymerisation der Reaktion unterworfen werden. Hierbei wird in erster Stufe 1,2-Propylenoxid zur Bildung des entsprechenden Propanolamins, anschließend weiteres Propylenoxid und schließlich Äthylenoxid aufgepreßt, wobei ein Verhältnis von Propylenoxid zu Äthylenoxid bis zu 1 : 15 befriedigende Ergebnisse bewirkt. Man kann aber auch umgekehrt verfahren, d.h. zuerst Äthylenoxid und anschließend Propylenoxid aufpressen und wählt dann zweckmäßig Verhältnisse Äthylenoxid zu Propylenoxid wie

509886/0672

- 6 -

2435773

O.Z. 30 681

- 6 -

20 : 1 bis 1 : 20. Beide Varianten sind ein- oder zweistufig realisierbar.

Wenn man nach dem Schema einer Mischpolymerisation arbeitet, kann man Mischungen aus Propylenoxid und Äthylenoxid mit einem Verhältnis Propylenoxid zu Äthylenoxid bis zu 1 : 15 (Mischgas) verwenden.

Die hier erläuterten Möglichkeiten sind grundsätzlich auch auf die anderen genannten Alkylenoxide anwendbar, wobei die Verhältnisse, falls die Alkylenoxide nicht allein zur Anwendung gelangen, im wesentlichen beliebig gewählt werden können, jedoch im Falle der Mitverwendung von Äthylenoxid den obigen Verhältnissen - unter Berücksichtigung der jeweiligen Molgewichte - angepaßt werden sollten.

Bei allen Arten der Oxalkylierung ist aber wichtig, daß pro oxalkylierbarer Stickstoffvalenz 10 bis 300, vorzugsweise 60 bis 150, Alkylenoxideinheiten im Endmolekül vorliegen.

Die Herstellung ist billig und infolge der Ungiftigkeit der erhaltenen Stoffe gefahrlos für das Betriebspersonal.

Die erhaltenen oxalkylierten Polyalkylenpolyamine werden anschließend in an sich bekannter Weise mit Quaternierungsmitteln vollständig quaterniert.

Als Quaternierungsmittel empfehlen sich die wohlbekannten Verbindungen, und zwar Alkylhalogenide, wie Methylchlorid, Methylbromid und Äthyljodid, vor allem aber Verbindungen wie Benzylchlorid oder Dimethylsulfat, von denen vor allem das Dimethylsulfat von besonderer Wichtigkeit ist. Im Falle der Verwendung von Methylhalogeniden oder Dimethylsulfat erhält man die methylquaternierten Verbindungen, die anwendungstechnisch besonders wertvoll sind.

Die Quaternierung ist eine jedem Fachmann geläufige Reaktion und soll daher an dieser Stelle nicht mehr eigens hervorgehoben werden.

509886/0672

- 7 -

Die Spalter können in Substanz oder in Lösung (wäßrige Lösung) als Kalt- oder Heißspalter für Wasser-in-Öl-Emulsionen vor allem derart verwendet werden, bei denen die Ölkomponente besonders reich an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen ist. Die Verbindungen haben neben der hervorragenden Spalterwirkung auch günstige korrosionshemmende Eigenschaften, was ihren Einsatz noch mehr verbilligt, da die sonst noch erforderlichen Korrosionsinhibitoren teilweise oder sogar ganz wegfallen können. Letztere Tatsache ist insofern überraschend, als bei der Quaternierung Gegenionen wie Methosulfat oder Chloridionen anfallen, bei deren Anwesenheit man eigentlich hätte annehmen müssen, daß die korrodierenden Eigenschaften der Spalter in diesem Falle nicht mehr begünstigt seien.

Die Spalter können in üblicher Weise durch OH-Zahlen, Hydrierjodzahlen und teilweise auch durch die Trübungspunkte charakterisiert werden.

Die Spalter zeichnen sich bei den schwierig zu behandelnden Emulsionen durch unerwartet schnelle Wirkung aus und vor allem dadurch, daß das abgespaltene Wasser keine meßbaren Mengen an organischer Substanz mehr enthält. Die Spalter werden wegen ihrer damit verbundenen besseren Dosierbarkeit als Lösungen eingesetzt. Als Lösungsmittel können im Falle der erfindungsgemäßen zu verwendenden Verbindungen hauptsächlich Wasser oder solche organische Lösungsmittel verwendet werden, in denen die quartären Salze noch löslich sind. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Dioxan, niedere Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol oder n- oder iso-Butanol.

Bei der Spaltung werden die Lösungen den Rohölen bevorzugt an den Sonden (im Feld) zugegeben. Die Spaltung verläuft dann bereits bei der Temperatur der frisch geförderten Wasser-in-Öl-Emulsion in einer solchen Geschwindigkeit, daß die Emulsion bereits auf dem Weg zum Werkplatz brechen kann. Sie wird dort in einem geeigneten, gegebenenfalls beheizten Abscheider und ge-

gegebenenfalls, wenn die Spaltung nicht allzu leicht verläuft, unter Zuhilfenahme eines elektrischen Feldes, ohne Schwierigkeiten in Trockenöl und Salzwasser getrennt. (Eine Wasser-in-Öl-Emulsion dieser Art liegt grundsätzlich als Salzwasser-in-Öl-Emulsion vor.) In schwierigen Fällen bleibt in den Abscheidern ein geringer Teil des Salzwassers im Rohöl. Bei der dann erforderlichen Weiterbehandlung in chemischen oder elektrisch-chemischen Anlagen (Treatern) unter erhöhten Temperaturen hat man den Vorteil, daß der größte Teil des Wassers in den meisten Fällen schon abgeschieden ist und nicht mehr aufgeheizt werden muß. Außerdem wird bei dieser Arbeitsweise infolge der schnellspaltenden Wirkung der Spalter das Öl bereits in etwa 60 bis 120 Minuten voll gespalten. Daß in vielen Fällen das Wasser nicht mehr in der ursprünglichen Menge aufgeheizt werden muß, ist an sich schon von großem Vorteil, da Wasser eine ungefähr doppelt so hohe spezifische Wärme (1 cal pro g und °C) als Erdöl (0,5 cal pro g und °C) aufweist. Bei den erfindungsgemäßen Spaltern tritt der zusätzlich große Vorteil auf, daß die erwähnte Nachbehandlung in Treatern in den meisten Fällen unterbleiben kann. Die Temperaturen, bei denen spezielle höhere Kohlenwasserstoffketten enthaltende Rohöle gespalten werden, liegen zwischen 40 und 80°. Man geht im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 50 und 80°C vor und erhält dabei optimale Ergebnisse.

Die Spalter werden den Rohöl-Emulsionen zweckmäßigerweise in Mengen von 1 bis 200 ppm, vorzugsweise 10 bis 100 ppm, bezogen auf das Gewicht der zu spaltenden Emulsion, bei Temperaturen zwischen 10 und 80° zugesetzt.

Die erfindungsgemäß anzuwendenden Schnellspalter können für Wasser-in-Öl-Emulsionen mit etwa 0,1 bis 90 Gewichtsprozent Salzwassergehalt verwendet werden. Als Öle, die auf diese Weise schnell entwässert werden können, kommen alle die oben charakterisierten Öle verschiedenster Provenienzen in Betracht, vorzugsweise jedoch, da es sich hierbei um die meisten typischen Vertreter der genannten Art handelt, Öle aus Norddeutsch-

land, Nordwestdeutschland und der UdSSR.

Die Trennung der Wasser-in-Öl-Emulsionen verläuft ohne Zufuhr von zusätzlicher Wärme im Rahmen der angegebenen Temperaturgrenzen außerordentlich rasch und nahezu quantitativ. Wenn in ungünstigen Fällen Treater herangezogen werden müssen, so verläuft die Spaltung in wenigen Minuten, höchstens aber in ein bis zwei Stunden.

In allen Fällen erhält man bei der Spaltung ein abgeschiedenes Wasser, das ohne weitere Reinigung - da es kein Öl mehr enthält - den Abwasserkanälen zugeleitet werden kann.

In den folgenden Beispielen wird die Anwendung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen geschildert. Als Vergleich sollen einfache Blockcopolymerisate des Äthylen- und Propylenoxids sowie nicht quaternierte oxalkylierte Polyalkylenpolyamine gemäß der DOS 2 227 546 herangezogen werden. Bei den Beispielen wird gezeigt, daß die Spalterwirkung gemäß dem letztgenannten Stand der Technik und der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen im wesentlichen gleich gut ist, daß jedoch das abgeschiedene Wasser gemäß dem Stande der Technik noch nicht frei von Öl ist. Als Öle wurden Öle aus Norddeutschland, Nordwestdeutschland und der UdSSR verschiedener Provenienzen, die durch verschiedene Wassergehalte gekennzeichnet sind, untersucht.

Beispiele

Es wurden 3 verschiedene Erdölprovenienzen sowohl mit quaternierten als auch mit nichtquaternierten oxalkylierten Polyäthylenimininen getestet. Hierbei wurden den Proben bestimmte ppm-Mengen an Produkt unter Rühren zugegeben und das Rühren fortgesetzt. Dann wurden in regelmäßigen Zeitintervallen das abgetrennte Wasser und nach Abtrennung des gesamten Wassers Restwassergehalt und im Wasser der Restölgehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

509886/0672

- 10 -

2430113

-10-

O.Z. 30 681

- 10 -

TabelleRoböl aus der UdSSR - 42 % H₂O Rührversuch bei 60°C

Menge an PEI in ppm	Menge des abgeschleudenen Wassers in % nach					Rest- H ₂ O %	Rest- emulsion	Rest- öl in ppm
	10 Min.	20 Min.	30 Min.	60 Min.	2 Std.	16 Std.		
50	2	5	11	30	39	42	0,2	200
50	2	6	12	30	40	42	0,2	60

- +) 1. Polyäthylenimin (PEI)
1000/38 AO/72 Pro
- Polyäthylenimin
1000/38 AO/72 Pro
mit Dimethylsulfat
quaterniert

Nordwestdeutsches Roböl - 42 % H₂O Rührversuche bei 60°C

10	3	8	18	35	37	42	0,2	50
10	3	9	19	37	38	42	0,15	18

2. Polyäthylenimin
500/20 AO/80 Pro
- Polyäthylenimin
500/20 AO/80 Pro
mit Dimethylsulfat
quaterniert

Nigeria Roböl 30 % H₂O 30°C

15	2	7	25	30	30	350	0,4	0,0
15	2	8	26	30	30	80	0,4	0,0

3. Polyäthylenimin
500/35 AO/70 Pro
- Polyäthylenimin
500/35 AO/70 Pro
mit Dimethylsulfat
quaterniert

+) Polyäthylenimin des mittleren Molekulargewichts 1000 mit 38 Mol Äthylenoxid
und 72 Mol Propylenoxid umgesetzt.

- 11 -

509886/0672

2435713

- 11 -


O.Z. 30 661

Patentanspruch

Verfahren zur Schnellentwässerung von Rohölen mittels oxalkylierten Polyalkylenpolyaminen, die durch 10- bis 300-fache Oxalkylierung von Polyalkylenpolyaminen mit mindestens zwei wiederkehrenden Alkylenimineinheiten im Molekül hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man vollständig quaternierte oxalkylierte Polyalkylenpolyamine verwendet.

BASF Aktiengesellschaft

fe


509686/0672

DE 2435713

ENGLISH LANGUAGE TRANSLATION OF THE CLAIM

Patentanspruch

Verfahren zur Schuellentwaesserung von Rohoelen mittels oxalkylierten Polyalkylenpolyaminen, die durch 10- bis 300-fache Oxalkylierung von Polyalkylenpolyaminen mit mindestens zwei wie-derkehrenden Alkylenimineinheiten im Molektuel hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, dass man vollstaendig quaternierte oxalkylierte Polyalkylenpolyamine verwendet.

BASF Aktiengesellschaft

CLAIM

Process for the rapid dewatering of crude oils, comprising the step of adding alkoxylated polyalkyleneamines, which are manufactured by alkoxylation of polyalkyleneamines, having at least two repeating alkylene imine groups, with 10 to 300 alkyleneoxide groups, characterized in that the alkoxylated polyalkyleneamine added is completely quaternized.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.